

# Dependencia con la temperatura del gradiente de campo eléctrico en "bixbitas" usando $^{181}\text{Hf}$ como sonda

M. RENTERÍA<sup>1,\*</sup>, A.G. BIBILONI<sup>1</sup>, A.F. PASQUEVICH<sup>2</sup>, F.G. REQUEJO<sup>3</sup> Y J. SHITU<sup>3</sup>

PROGRAMA TENAES, DEPARTAMENTO DE FÍSICA, FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS,  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA, C.C.N 67 (1900) LA PLATA  
e-mail: renteria@venus.fisica.unlp.edu.ar

K. FREITAG

INSTITUT FÜR STRAHLEN - UND KERN PHYSIK DER UNIVERSITÄT BONN, NUSSALLE 14-16, 5300 BONN, ALEMANIA

La dependencia con la temperatura del gradiente de campo eléctrico (GCE) en sitios de catión en los sesquióxidos que cristalizan en la estructura de la *bixbyite* ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) parece depender fuertemente de la configuración electrónica de la impureza utilizada como sonda de Correlaciones Angulares Perturbadas. El estudio de esta propiedad en el conjunto de estos óxidos presenta la posibilidad de profundizar el conocimiento existente sobre las contribuciones no iónicas al GCE. En este trabajo se presentan los primeros resultados del estudio de la dependencia con la temperatura del GCE en impurezas  $^{181}\text{Ta}$  localizadas en los dos sitios de catión (libres de defectos) no equivalentes existentes en estas estructuras. Estos resultados son comparados con los obtenidos con la sonda  $^{111}\text{Cd}$  en el mismo conjunto de óxidos y analizados a la luz de modelos del sólido dependientes de la temperatura.

The temperature dependence of the electric-field gradient (EFG) in cationic sites in sesquioxides that crystallize in the *bixbyite* ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) structure seems to be strongly correlated with the electronic configuration of the impurity used as Perturbed Angular Correlation (PAC) probe. The study of this property in the ensemble of these sesquioxides represent another way to go deep into the existent knowledge of the non-ionic contributions to the EFG. In this work we present first results of the temperature dependence of the EFG at  $^{181}\text{Ta}$  impurities in the two inequivalent cationic sites (free of defects) of these crystalline structures. These results are compared with those obtained with the  $^{111}\text{Cd}$  PAC probe in the same ensemble of oxides and analyzed in the frame of temperature-dependant solid state models.

## Introducción

En los últimos años se ha realizado un gran esfuerzo en profundizar el conocimiento de los distintos orígenes del gradiente de campo eléctrico (GCE) en compuestos aisladores y semiconductores y, en particular, en el conjunto de los óxidos binarios que ha sido extensamente estudiado con la técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas (CAP) mediante la utilización de la sonda

$^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ <sup>1</sup>. Recientemente, los primeros resultados comparativos utilizando la sonda CAP  $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ , en el subgrupo de sesquióxidos que cristalizan en la estructura de la *bixbyite* (óxidos de Yb, Y y Dy), mostraron ambas impurezas juegan un papel de "buen espectador" en el sólido<sup>2</sup>. Este estudio fue ampliado a los óxidos de Sc, In, Gd y Sm, siendo la caracterización hiperfina del  $^{181}\text{Ta}$  en estos compuestos discutida en detalle en esta Conferencia<sup>3</sup>.

\* Autor a quien dirigir la correspondencia

<sup>1</sup> Investigador del CONICET, Argentina.

<sup>2</sup> Investigador de la CICPBA, Argentina.

<sup>3</sup> Becario del CONICET, Argentina.

En este trabajo presentamos los primeros resultados del estudio de la dependencia con la temperatura (T) del tensor gradiente de campo eléctrico (GCE) en sitios de impureza  $^{181}\text{Ta}$  en los sesquióxidos de Sc, In, Y, Dy y Gd. Estas estructuras presentan 2 sitios de catión no equivalentes de coordinación NN=6: un sitio "C", asimétrico, y un sitio "D", axialmente simétrico, existentes en relación 3:1. La técnica CAP posibilita la determinación del tensor GCE en sitios precisos de la red cristalina, el cual queda completamente caracterizado por la frecuencia cuadrupolar nuclear  $\omega_Q \sim V_{zz}$  y por el parámetro de asimetría  $\eta = V_{yy} - V_{xx} / V_{zz}$ , siendo V el potencial eléctrico.

## Resultados experimentales

En la Fig. 1 se muestra una serie de espectros CAP típicos y sus transformadas de Fourier en función de la temperatura de medida  $T_m$ ,

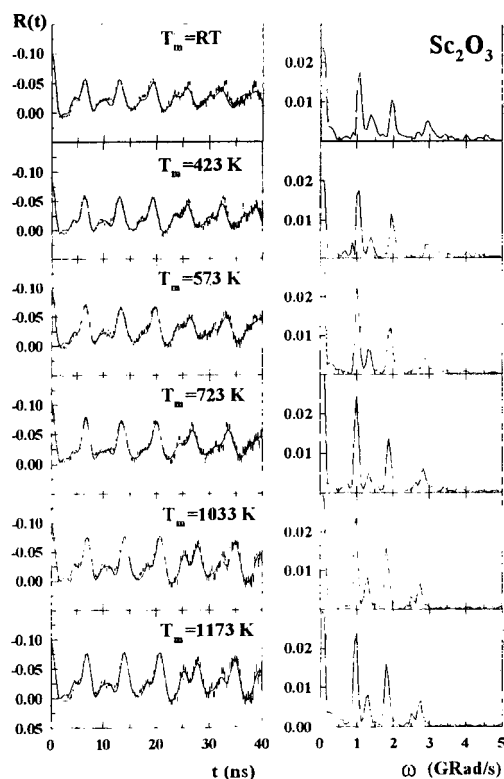


Figura 1: Espectros CAP de  $\text{Sc}_2\text{O}_3(^{181}\text{Ta})$  en función de la temperatura de medida (izq.) y sus transformadas de Fourier (der.). Las líneas continuas representan el mejor ajuste del factor de perturbación a los datos experimentales (ver texto).

correspondiente a sondas  $^{181}\text{Ta}$  localizadas en sitios sustitucionales de catión libres de defectos en la red de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

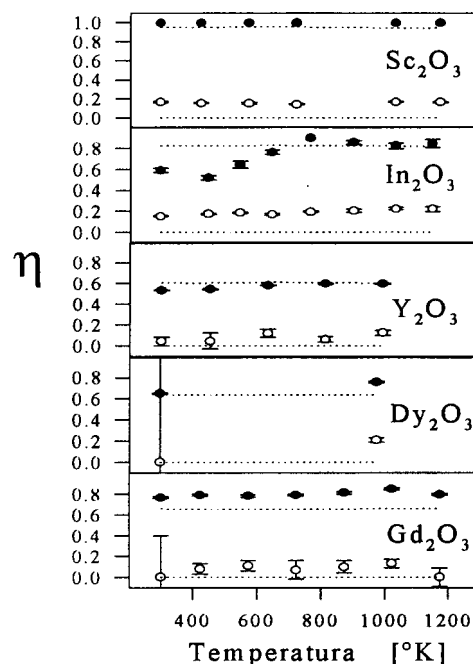


Figura 2: Parámetro de asimetría  $\eta$  en función de la temperatura de medida. Círculos llenos: resultados experimentales del sitio C; círculos vacíos: resultados del sitio D. Las líneas punteadas representan predicciones del modelo de cargas puntuales considerando la dilatación térmica de la red cristalina.

Este óxido tipifica aquellas *bixbitas* con "inversión" de poblaciones ( $f_D > f_C$ ,  $f_i$  fracción relativa de impurezas en el sitio i), constante en todo el rango de temperatura (300-1173K). Las líneas continuas representan el ajuste del factor de perturbación  $A_{22}G_{22}(t)$  a los datos experimentales  $R(t)$ <sup>4</sup>. La excelente resolución de las interacciones en los sitios C y D posibilitan un seguimiento certero de los parámetros hiperfinos con la temperatura. La dependencia de los parámetros hiperfinos con T en ambos sitios de los cinco óxidos muestran un comportamiento esencialmente isótropo, manifestado por la constancia del parámetro de asimetría  $\eta$  (Fig.2), y un fuerte decrecimiento de  $\omega_Q \sim V_{zz}$  (Fig. 3). Debido a la constancia de  $\eta$ , la dependencia con T del tensor GCE queda caracterizada por la dependencia con T de la componente principal  $V_{zz}$ .

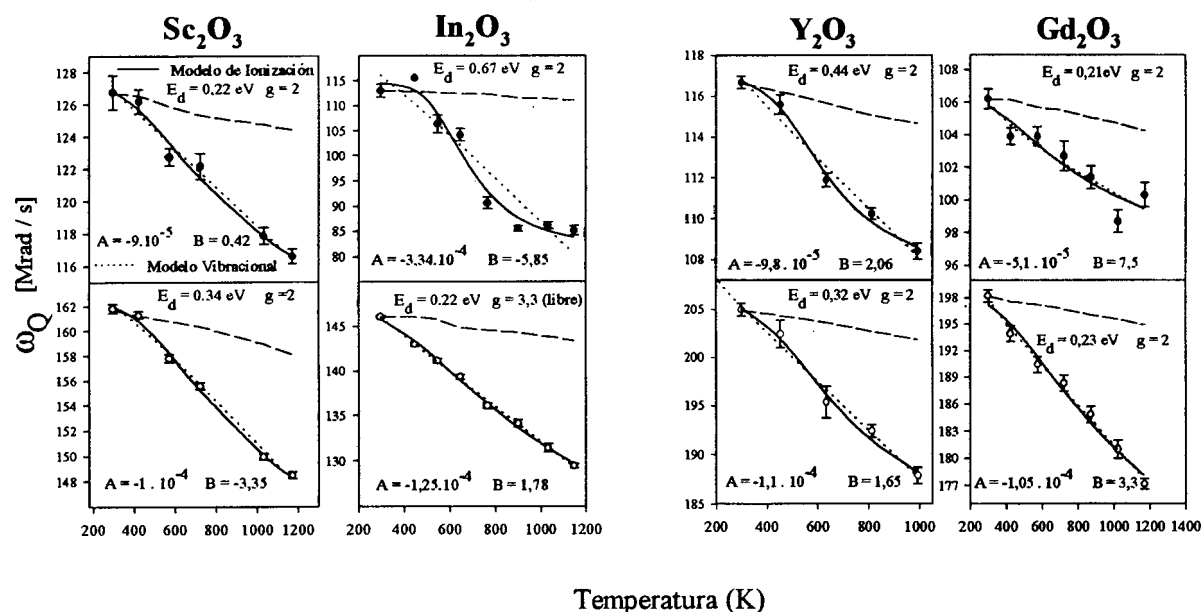


Figura 3: Resultados experimentales de la frecuencia cuadrupolar nuclear  $\omega_Q$  en función de la temperatura (mismos símbolos que en la Fig. 2). Las líneas representan los mejores ajustes de los siguientes modelos a los puntos experimentales: discontinuas, modelo de cargas puntuales; punteadas, modelo vibracional y continuas, modelo de ionización del nivel de impureza donador.

## Discusión

### I. Efectos térmicos

Predicciones en el marco del modelo de cargas puntuales de los parámetros hiperfinos, basados en resultados experimentales del parámetro de red ante la dilatación isotrópica de la red cristalina - obtenidos por difracción de rayos x y neutrones-, se muestran en líneas punteadas en la Fig. 2 y discontinuas en la Fig. 3. La dilatación de red, en ausencia de una variación de las posiciones atómicas relativas con la temperatura, es consistente con la constancia de  $\eta$  (Fig.2) pero no puede explicar el fuerte decrecimiento del valor de  $V_{zz}$  encontrado (Fig.3).

### II. Modelo vibracional

Kushida et al.<sup>5</sup> obtienen una expresión del GCE en función de la temperatura que, en la aproximación armónica, se reduce a

$$V_{zz}(T) = V_{zz}(0) \cdot \left(1 + A \cdot T + \frac{B}{T}\right) \quad (1),$$

expresión simplificada que tiene en cuenta el efecto sobre el GCE de modos vibracionales bajos de la red cristalina. En este modelo los parámetros **A** y **B** deben ser ambos negativos, estando relacionados con un "momento de inercia equivalente" en la dirección del eje principal Z del tensor GCE. Resultados del ajuste de la expresión (1) a los valores experimentales del GCE se muestran con líneas punteadas en la Fig. 3.

### III. Modelo de ionización del nivel de impureza donador

El estado de carga del Ta en uno de sus óxidos, el  $\text{TaO}_2$ , es  $4+$ , presentando una coordinación con los oxígenos primeros vecinos similar a la existente en los sesquióxidos ( $\text{NN}=6$ ). En estos compuestos aisladores y semiconductores de ancho *gap*, la impureza  $^{181}\text{Ta}$  introducirá un nivel de

impureza donador de energía  $E_d$  por debajo de la

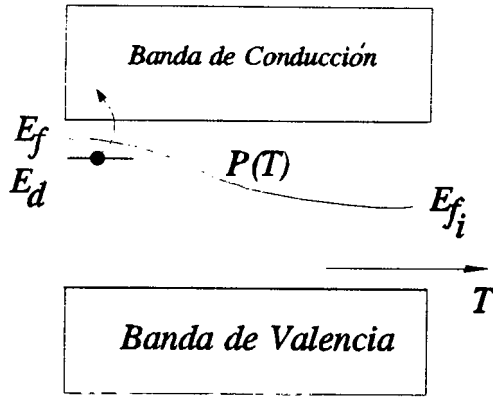


Figura 4: Esquema de bandas que muestra el nivel de impureza donador y la probabilidad de ocupación del estado en función de la temperatura.  $E_f$  denota el nivel de Fermi intrínseco del semiconductor.

banda de conducción (Fig. 4). A bajas temperaturas este nivel se halla ocupado, hecho favorecido por el carácter de tipo  $n$  de algunos de estos compuestos, encontrándose el nivel de Fermi  $E_F(T)$  a  $E_d/2$  por encima del nivel de impureza (Fig.4). La probabilidad de ocupación de este último con la temperatura  $T$  viene dado por (línea continua en Fig. 4):

$$P(E_d, T) = \frac{1}{(1 + g^{-1} \cdot e^{\frac{(-E_d) - E_F}{kT}})} \quad (2),$$

con  $g=2$  (degeneración de espín del nivel donador) y  $E_F(T) = -E_d/2 + 0.5 kT \ln(N_D/N_C)$ , con  $N_D$  y  $N_C$  densidad de niveles donadores y densidad de estados efectiva en la banda de conducción, respectivamente <sup>6</sup>.

La ionización del estado donador disminuye la densidad de carga electrónica local, modificando el GCE.

En cada sitio de impureza,  $V_{zz}(T)$  vendrá dado por el promedio:

$$V_{zz}(T) = V_{zz}(0) \cdot P(T) + V_{zz}(+) \cdot (1 - P(T)) \quad (3),$$

donde  $V_{zz}(+)$  y  $V_{zz}(0)$  son los GCE en la impureza ionizada y sin ionizar. El ajuste de este modelo a los resultados experimentales (líneas continuas en Fig. 3) son comparables, y muchas veces superiores, a los del modelo

vibracional. Los valores  $E_d$  obtenidos no dependen apreciablemente de la degeneración  $g$  y sus valores son consistentes con la magnitud del  $gap$  de los compuestos estudiados (del orden de 5 eV).

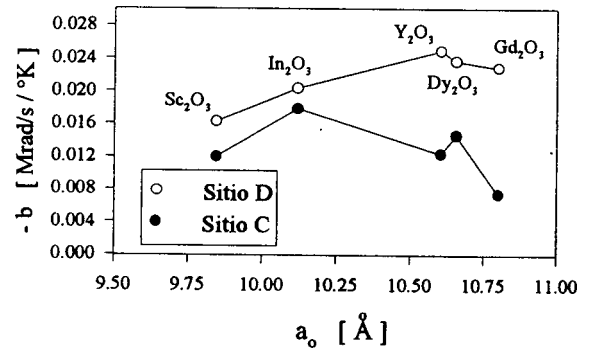


Figura 5: Pendiente  $b$  del ajuste lineal a los puntos experimentales de la Fig. 3 para los sitios C y D, en función del parámetro de red de los óxidos.

#### IV. Comparación con resultados con $^{111}\text{Cd}$

Medidas del GCE con  $^{111}\text{Cd}$  en sesquióxidos de Sc, In, Yb, Er, Y, Ho, Dy, Gd, Eu y Sm <sup>7</sup> evidenciaron un aumento lineal del  $V_{zz}$  con la temperatura, de mayor magnitud en el sitio C que en el D. El coeficiente del término lineal en  $T$  fue correlacionado con el número de electrones  $f$  presentes en los cationes de la red, alcanzando un máximo en los casos de capas  $f$  semi-llenas. Por el contrario, dentro de la aproximación lineal, los resultados con  $^{181}\text{Ta}$  presentan un coeficiente lineal  $b$  negativo y de mayor magnitud para el sitio simétrico D (ver Fig.5).

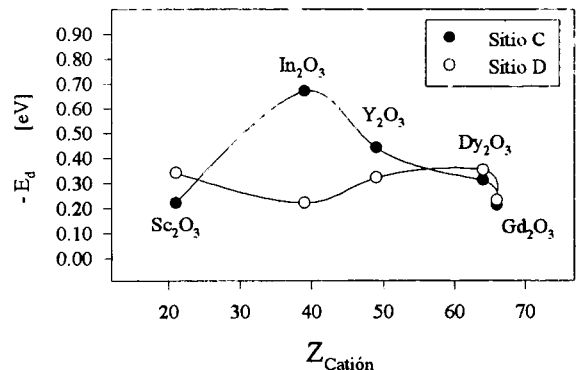


Figura 6: Energía de los niveles donadores en los sitios C y D en función del número atómico del catión de cada óxido.

En la Fig. 6 se muestran los niveles donores de energía para cada óxido y sitio, en función del número atómico del catión del óxido. Una correlación entre ambas magnitudes podría existir en el caso del sitio asimétrico C.

## Conclusiones

El comportamiento del GCE con la temperatura en sitios de catión en sesquióxidos depende fuertemente de la configuración electrónica de la impureza utilizada como sonda.

La dilatación térmica de la red no explica por sí sola la fuerte variación del tensor GCE observada con la impureza  $^{181}\text{Ta}$ . Esta variación es esencialmente isotrópica en ambos sitios de catión.

El 75% de los casos estudiados no cumplen la condición  $B < 0$  del modelo vibracional, debilitando su aplicabilidad a estas estructuras.

Si la variación observada con  $^{181}\text{Ta}$  se explicase exclusivamente mediante efectos vibracionales de la red, éstas deberían estar presentes en las medidas con  $^{111}\text{Cd}$ , existiendo entonces un efecto en éstas del doble de magnitud del presente y de signo contrario, que incrementa el GCE en la magnitud encontrada. Este efecto debería depender casi exclusivamente de la impureza  $^{111}\text{Cd}$ .

El modelo de ionización del nivel donador ajusta mejor los resultados experimentales que el modelo vibracional. Los niveles de energía obtenidos en este modelo para el sitio de coordinación asimétrica, consistentes con los anchos del *gap* de los compuestos, presentan una dependencia con el número atómico del catión de cada óxido, que deberá ser explicada. A pesar que el decrecimiento es mayor en el sitio simétrico D que en el C (Fig. 5), los niveles  $E_d$  obtenidos (a excepción del  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) son de magnitudes similares para ambos sitios (Fig. 6), reflejando una característica común del semiconductor.

Medidas del GCE en función de la concentración de impurezas donoras serían

concluyentes sobre el grado de aplicabilidad del modelo de ionización en estos sistemas.

## Referencias

- 1- M. Rentería, "Gradiente de Campo Eléctrico en Óxidos Binarios", Tesis Doctoral, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1992.
- 2 - A.F. Pasquevich, A.G. Bibiloni, C.P. Massolo, M. Rentería, J.A. Vercesi y K. Freitag, Phys. Rev. B **49**, 14331 (1994).
- 3 - F.G. Requejo, A.G. Bibiloni, A.F. Pasquevich, M. Rentería, J. Shitu y K. Freitag, en prensa en Anales AFA VI (1994).
- 4 - J. Shitu, L.A. Errico, J.M. Ramallo López, A.G. Bibiloni, A.F. Pasquevich, M. Rentería y F.G. Requejo, en prensa en Anales AFA VI (1994).
- 5 - T. Kushida, G.B. Benedek y N. Bloembergen, Phys. Rev. **104**, 1364 (1965).
- 6 - J.S. Blakemore, "Semiconductor Statistics", Dover Publications, Inc., New York, 1987.
- 7- J. Shitu, D. Wiarda, T. Wenzel, M. Uhrmacher, K.P. Lieb, S. Bedi y A. Bartos, Phys. Rev. B **46**, 7987 (1992).